

Análise de interface SiO₂/Si através de espectro de XPS

Gonçalo G. Baptista¹

¹ NOVA School of Science and Technology, NOVA SST, Portugal

Contacto / g.baptista@campus.fct.unl.pt

Resumo / Neste trabalho irá proceder-se à análise de um espectro de XPS adquirido a partir da irradiação de uma interface SiO₂/Si com orientação (111) usando um feixe de fótons com energia de 130 eV, sendo neste caso estudadas as *binding energies* das orbitais 2p. Ao espectro obtido será realizado um fit que englobe as diferentes contribuições dos diversos estados de oxidação do Si e posteriormente a determinação da estequiometria e espessura de cada uma das camadas presentes.

Abstract / In this project, we will analyse a XPS spectrum acquired during the irradiation of a SiO₂/Si (111) interface using an 130 eV X-Ray photon beam. This spectrum is related to the 2p orbitals' binding energies of multiple Si oxydated states which will be taken into account whilst performing fitting routines to the data that will then be used in the determination of the sample's stoichiometry and thickness.

Keywords / Espectroscopia XPS — SiO₂ — Estados de Oxidação

1. Introdução

Para a realização deste trabalho foi fornecido um espectro experimental de espectroscopia do tipo XPS*, em que se irradiou uma amostra de Si (111) com fótons de 130 eV e se analisaram *core levels* do Si. Este espectro foi obtido através de um varrimento de energias com passos de 20 meV, permitindo analisar *binding energies* dos 96 aos 98 eV. Tal *range* corresponde às *binding energies* das orbitais 2p 3/2 e 2p 1/2 de diversos estados de oxidação do Si. Tais orbitais foram escolhidas devido ao facto de no SiO₂ ocorrerem 2 ligações duplas e sendo a configuração eletrónica do Si 1s²2s²2p⁶3s²3p², os 4 eletrões menos ligados, ou seja, das orbitais 3p e 3s irão participar nas duas ligações duplas. Sendo assim, a orbital 2p será a orbital menos ligada do sistema no seu maior estado de oxidação.

2. Tratamento de Dados

Para todo o tratamento de dados recorreu-se à utilização de um *software* próprio para análise de espectros de XPS, o *CasaXPS*. Tal deve-se ao facto de possuir um inúmero conjunto de ferramentas de remoção de fundo e rotinas de *fitting* que serão uma mais valia na seguinte análise.

2.1. Remoção de Fundo

Para se proceder a um tratamento correto dos dados e à procedente interpretação de resultados, será de elevada importância remover o fundo presente no espectro. Tendo em conta o espectro obtido e a aparente forma do fundo, escolheu-se usar um *background* dos estilos *Tougaard*. Selecionou-se um *range* de energias de modo a

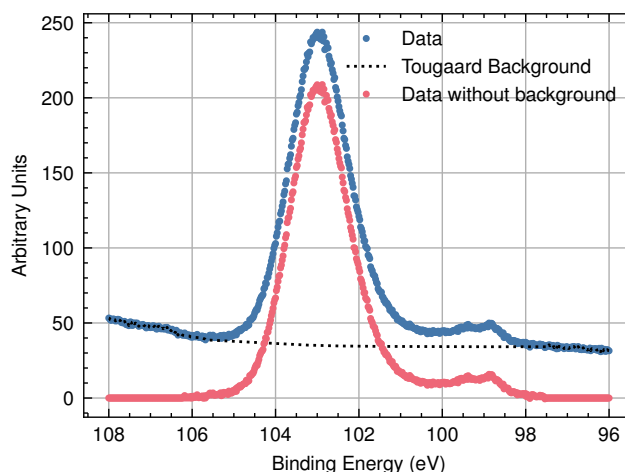


Figura 1: Dados com e sem Background removido

englobar os picos da 2p obtidos mas excluindo um pequeno pico presente em valores de *binding energy* mais altos devido a um plasmão. Na Fig. 1 pode encontrar-se o processo de remoção de fundo.

2.2. Desconvolução de picos

Observando-se a Fig. 1 rapidamente se identifica 1 pico bem definido**. No entanto também se observa a presença de uma estrutura de forma irregular entre os 98 e os 100 eV. É necessário compreender, distinguir e quantificar as contribuições que os diferentes estados de oxidação do Si têm nestas estruturas. Considerou-se,

*X-ray Photoelectron Spectroscopy

**São, na realidade, vários picos convoluídos

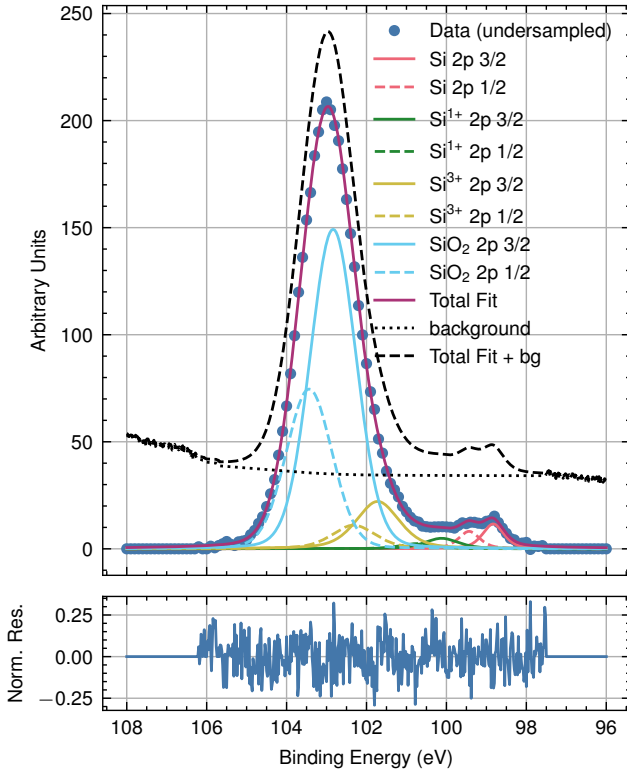


Figura 2: Componentes e Fit total

inicialmente a existência de Si em 5 estados diferentes: Si, Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺***. Os valores de *binding energy* para os diferentes estados de oxidação foram inicialmente adaptados de [1], mas através de rotinas de *fitting*, encontraram-se os valores ótimos para este caso. Tendo em conta que as orbitais em estudo são do tipo p ($l=1$) e que os eletrões possuem momento angular intrínseco ($s=1/2$), irão existir **sempre** 2 tipos de acoplamento de momento angular possíveis ($1 \pm 1/2$): 1/2 e 3/2. É possível também saber a razão entre a área dos picos para este acoplamento, devido ao número de estados de ocupação para cada um:

- p 1/2 $\rightarrow 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ eletrões
- p 3/2 $\rightarrow 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$ eletrões

Logo, será de esperar que a intensidade dos picos referentes a 2p 3/2 seja o dobro dos referentes a 2p 1/2. Também é conhecido, para o Si que, por norma existe uma diferença de 0.6 eV entre os acoplamentos. Estes 2 factos referidos anteriormente foram usados como *constraints* aquando a realização dos *fits*.

Observou-se que, para além de quase todo o Si na interface se encontrar completamente oxidado (Si⁴⁺), ainda se encontra a presença de Si, Si¹⁺ e Si³⁺, notando-se a ausência de Si²⁺. Tendo em conta que as linhas possuem diferentes proporções de componentes Gaussianas e Lorentzianas, definiu-se que, a componente Gaussiana aumenta com a energia e fixou-se que os acoplamentos possuíam o mesmo tipo de linha e a mesma FWHM.

Os resultados obtidos (Tab. 1 e Fig. 2) fazem sentido visto que, a remoção de eletrões no processo de oxidação

***Corresponde a SiO₂

Tabela 1: Parâmetros do fit para as orbitais 2p 3/2 e comparação com valores de referência[2]. É possível calcular-se os parâmetros das orbitais 2p 1/2 somando 0.6 eV às Energias/centroides e dividindo as intensidades por um fator de 2. Os restantes parâmetros são os mesmos. O tipo de linha usado representa uma *pseudo-voigt*, definida como a soma de uma Gaussiana com uma Lorentziana, neste caso com os mesmos parâmetros de média e desvio padrão, sendo o parâmetro usado o peso da parte Lorentziana. Ex: $SGL(x) = (1 - 0.01 \cdot x)G + 0.01 \cdot x L$

State	Energy (eV)	En. Diff. (eV)	FWHM (eV)	Intensity (Arb. u.)	Line Type
Si	98.85		0.657	10.087	SGL(50)
Si ¹⁺	99.99		1.299	8.0485	SGL(40)
Si ³⁺	101.77		1.329	37.911	SGL(30)
SiO ₂	102.84		1.341	221.6	SGL(10)

leva a uma menor energia de repulsão entre os restantes (sendo esta convencionalmente positiva), levando a um aumento da *binding energy* para estados mais oxidados. Também se observa que a FWHM, tal como a componente Gaussiana, aumentam com o estado de oxidação. Tal pode dever-se ao aumento da complexidade do sistema, devido à ligação entre os átomos. Também é de referir que os valores divergem ligeiramente de [1] devido a diferentes contribuições de Estado Sólido.

3. Quantificação

3.1. Cálculo da estequiometria

Procedeu-se ao cálculo da estequiometria da interface com base numa simples aproximação mencionada em [1]. Serão calculados os pesos de cada uma das intensidades sendo necessário primeiro proceder à sua normalização com base nas secções eficazes de ionização. Resumidamente:

$$x_i = \left(\frac{I_i}{\sigma_i} \right) \cdot \left(\sum_i^n \frac{I_i}{\sigma_i} \right)^{-1} \quad (1)$$

Os valores de σ_i representam a secção eficaz de fotoionização da orbital 2p para o estado de oxidação i normalizada em relação à para o Si neutro e, para uma energia de feixe de 130 eV foram consultados em *TABLE II* de [1]. Tendo em conta a Eq. 1, é possível calcular-se agora a estequiometria do sistema. Esta será calculada (Tab. 2) para o sistema no seu total, x_i tot., (Si totalmente oxidado, os diferentes estados de oxidação e Si neutro) e para o sistema em estado de oxidação, x_i oxi., (totalmente oxidado e oxidações parciais). Tal deve-se ao facto de se considerarem 2 layers na amostra (uma superficial, contendo os estados de oxidação, e outra contendo Si puro). Mais uma vez esta análise apenas será realizada para os acoplamentos 2p 3/2 devido ao facto de o resultado ser o mesmo caso fossem considerados também os 2p 1/2, devido à *constraint* imposta aquando o processo de *fitting*, onde se forçaram estes a possuir metade da intensidade dos anteriores.

Tabela 2: Quantificação da presença de diferentes estados de oxidação na amostra

State	I_i	σ_i	I_i/σ	x_i tot.	x_i oxi.
Si	10.087	1	10.087	7.15%	—
Si ¹⁺	8.045	1.0	8.045	5.70%	6.14%
Si ³⁺	37.911	1.7	22.300	15.80%	17.02%
SiO ₂	221.6	2.2	100.7	71.35%	76.84%

Conclui-se, tal como esperado, que a grande maioria da amostra se encontra totalmente oxidada e mais de 90% em pelo menos um estado de oxidação.

3.2. Determinação da espessura da amostra

Em [1]  referênciada a seguinte expressão que permite relacionar razão entre as intensidades, I , dos estados e máxima oxidação (SiO₂) e oxidação nula (Si) com a *escape depth*, l , de tanto o Si como o SiO₂, as secções eficazes de fotoionização, σ , e a espessura da amostra, d :

$$\frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}} = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{Si}}} \frac{\sigma_{\text{SiO}_2}}{\sigma_{\text{Si}}} \frac{l_{\text{SiO}_2}}{l_{\text{Si}}} \cdot \left(\exp\left(\frac{d}{l_{\text{SiO}_2}}\right) - 1 \right) \quad (2)$$

O valor de $\frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}}$ foi obtido anteriormente através dos *fits* realizados, tendo um valor de 21.97, os valores do rácio das secções eficazes, da *escape depth* do Si e do SiO₂ para 130 eV foram, mais uma vez, retirados de [1] e possuem um valor de 2.2, 3.3  e 7.1 , respetivamente.

 possível agora proceder-se ao cálculo de d , deixando o rácio das densidades dos elementos como incógnita****:

$$21.97 = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{Si}}} \cdot 2.2 \cdot \frac{7.1}{3.3} \cdot \left(\exp\left(\frac{d}{7.1}\right) - 1 \right) \quad (3)$$

$$\exp\left(\frac{d}{7.1}\right) \approx 4.64 \cdot \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{SiO}_2}} + 1 \quad (4)$$

$$d = 7.1 \cdot \ln\left(4.64 \cdot \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{SiO}_2}} + 1\right) \quad (5)$$

4. Conclusão

Tendo em conta todos os passos anteriores  possível acordar-se que, de uma maneira geral, foi possível caracterizar-se com algum detalhe a interface analisada. Embora o processo de *fitting* tenha sido algo complicado devido à alta convolução e baixa intensidade dos picos para os estados de menor oxidação, foi possível retirar-se resultados que aparentam alguma coesão e rigor com base na teoria e no esperado.

No que toca à quantificação dos resultado, foi possível, de uma forma simplista calcular a estequiometria

****Uma possível aproximação seria usar o rácio dos valores calculados na estequiometria ao invés deste valor. Utilizando esta aproximação o valor de d seria 1.35 é, bastante inferior ao esperado.

da amostra e, embora não tenha sido possível obter-se um valor numérico para a espessura da amostra, foi possível calcular-se uma aproximação para o cálculo que a permite determinar.

Agradecimentos: Gostaria de agradecer à professora Ana Cristina Silva por sempre se ter mostrado disponível aquando o esclarecimento de dvidas (e foram muitas) durante a realização deste projeto.

Referências

- [1] F. Himpsel, F. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, Jory Yarmoff, and G. Hollinger. Microscopic structure of the sio2/si interface. *Physical Review B*, 38:6084–6084, 09 1988.
- [2] Nist x-ray photoelectron spectroscopy database, 2000.